

08.12.2004

PA 1236265

**THE UNITED STATES OF AMERICA****TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:****UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE****United States Patent and Trademark Office****October 15, 2004**

**THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM  
 THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK  
 OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT  
 APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A  
 FILING DATE UNDER 35 USC 111.**

**APPLICATION NUMBER: 60/529,751****FILING DATE: December 17, 2003**

REC'D 05 JAN 2005

WIPC PCT

**PRIORITY DOCUMENT**  
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
 COMPLIANCE WITH  
 RULE 17.1(a) OR (b)

**By Authority of the**  
**COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**



**P. SWAIN**  
**Certifying Officer**

**PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT COVER SHEET**  
 This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT under 37 CFR 1.53(c).

INVENTOR(S)			
Given Name (first and middle [if any])	Family Name or Surname	Residence (City and either State or Foreign Country)	
Koji KAMEI		Chiba	JAPAN
 22154 U.S. PTO 60/529751 121703			
<input type="checkbox"/> Additional inventors are being named on the _____ separately numbered sheet(s) attached hereto			
<b>TITLE OF THE INVENTION (500 characters max)</b>			
<b>GALLIUM NITRIDE-BASED COMPOUND SEMICONDUCTOR LIGHT-EMITTING DEVICE AND NEGATIVE ELECTRODE THEREOF</b>			
<b>CORRESPONDENCE ADDRESS</b>			
<i>Direct all correspondence to the address for SUGHRUE MION, PLLC filed under the Customer Number listed below:</i> <b>WASHINGTON OFFICE</b> <b>23373</b> <b>CUSTOMER NUMBER</b>			
<b>ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)</b>			
Specification <input checked="" type="checkbox"/> Japanese Language      Number of Pages      7 <input type="checkbox"/> CD(s), Number _____ <input checked="" type="checkbox"/> Drawing(s)      Number of Sheets      1 <input type="checkbox"/> Other (specify) _____ <input type="checkbox"/> Application Data Sheet. See 37 CFR 1.76			
<b>METHOD OF PAYMENT OF FILING FEES FOR THIS PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT</b>			
<input type="checkbox"/> Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27. <input checked="" type="checkbox"/> A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account. <input type="checkbox"/> The USPTO is hereby authorized to charge the Provisional filing fees to our Deposit Account No. 19-4880. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.			<b>FILING FEE AMOUNT (\$)</b> <b>\$160.00</b>
The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government. <input checked="" type="checkbox"/> No. <input type="checkbox"/> Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are: <hr/>			

Respectfully submitted,

SIGNATURE 

DATE December 17, 2003

TYPED or PRINTED NAME Abraham J. Rosner

REGISTRATION NO. 33,276

TELEPHONE NO. (202) 293-7060

DOCKET NO. P79011

**USE ONLY FOR FILING A PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT**

【書類名】 明細書  
 【発明の名称】 窒化ガリウム系化合物半導体発光素子およびその負極  
 【技術分野】

## 【0001】

本発明は窒化ガリウム系化合物半導体発光素子に関し、特に優れた特性および生産性を有する負極を具備したフリップチップ型窒化ガリウム系化合物半導体発光素子に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、 $A_1, Ga, In, \dots, N$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, x + y \leq 1$ ) で表わされる窒化ガリウム系化合物半導体が紫外光領域から青色あるいは緑色発光ダイオード (LED) の材料として注目されている。このような材料の化合物半導体を使うことによって、これまで困難であった発光強度の高い紫外光、青色、緑色等の発光が可能となった。このような窒化ガリウム系化合物半導体は、一般に絶縁性基板であるサファイア基板上に成長するため、 $GaAs$  系の発光素子のように基板の裏面に電極を設けることができない。そのため結晶成長した半導体層側に負極と正極の両方を形成することが必要である。

## 【0003】

特に、窒化ガリウム系化合物半導体を用いた半導体素子の場合は、サファイア基板が発光波長に対して透光性を有するため、電極面を下側にしてマウントし、サファイア基板側から光を取り出す構造のフリップチップ型が注目されている。

## 【0004】

図1はこのような型の発光素子の一般的な構造例を示す概略図である。すなわち、発光素子は、基板1にバッファ層2、n型半導体層3、発光層4およびp型半導体層5が結晶成長されて、発光層4およびp型半導体層5の一部がエッチング除去されてn型半導体層3が露出されており、p型半導体層5上に正極10、n型半導体層3上に負極20が形成されている。このような発光素子は、例えばリードフレームに電極形成面を向けて装着され、次いでボンディングされる。

## 【0005】

従って、フリップチップ型発光素子の場合、装着時に負極に数百°Cの加熱がかかる。このため、フリップチップ型発光素子の負極は加熱による特性の劣化を抑制できることが要求される。

## 【0006】

窒化ガリウム系化合物半導体と良好なオーミック接触を得る負極として、 $Al, Cr$  および $Ti$  を n型窒化ガリウム系化合物半導体層に蒸着した負極が知られている（例えば特許文献1参照）。しかし、この負極は加熱によって特性劣化を来たす。また、n型窒化ガリウム系化合物半導体層の上に、 $V, Nb, Zr$  および $Cr$  よりなる群から選ばれる少なうとも一種の金属またはこの金属を含む合金からなる下地層と該下地層上の他の金属からなる主電極層を蒸着により形成し、熱処理した負極が知られている（例えば特許文献2参照）。しかし、この方法では、電極形成後に熱処理工程を含むので生産性に劣る。

## 【0007】

【特許文献1】特開平5-291621号公報

【特許文献2】特開平10-112555号公報

## 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

本発明の目的は、n型窒化ガリウム系化合物半導体層と良好なオーミック接触を得ることができる、且つ、加熱による特性劣化に耐性を有する負極を提供することである。また、このような負極を具備する窒化ガリウム系化合物半導体発光素子を提供することも本発明の目的である。

【課題を解決するための手段】

## 【0009】



化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【0023】

(15) 窒化ガリウム系化合物半導体発光素子がフリップチップ型であることを特徴とする上記(1)～(14)のいずれか一項に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【0024】

(16) 窒化ガリウム系化合物半導体素子用の負極であって、少くともn型半導体層と接するコンタクトメタル層およびボンディングパッド層を含み、該コンタクトメタル層がスパッタリング法により形成されたCrまたはCr合金であることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体発光素子用の負極。

【0025】

(17) 窒化ガリウム系化合物半導体発光素子がフリップチップ型であることを特徴とする上記(16)項に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子用の負極。

【発明の効果】

【0026】

スパッタリング法により形成されたCrまたはCr合金をコンタクトメタル層とする本発明の負極は、n型窒化ガリウム系化合物半導体層と良好なオーミック接触を得ることができ、且つ、加熱により特性劣化を引き起こすことがない。また、本発明の負極とn型窒化ガリウム系化合物半導体層との良好なオーミック接触はアニーリング処理なしに達成されるので、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子は生産性に優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

本発明における基板上に積層される窒化ガリウム系化合物半導体としては、図1に示したような、基板1にバッファ層2、n型半導体層3、発光層4およびp型半導体層5が結晶成長されている従来公知のものが何ら制限無く用いることができる。基板にはサファイアおよびSiC等従来公知のものが何ら制限なく用いられ、窒化ガリウム系化合物半導体には一般式 $A_{1-x}Ga_xIn_{1-x-y}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $x+y \leq 1$ ) で表わされる従来公知の窒化ガリウム系化合物半導体が何ら制限なく用いられる。

【0028】

その一例を説明すると、図2に示したような、サファイア基板1上にAlN層からなるバッファ層2を積層し、その上にn型GaN層からなるコンタクト層3a、n型GaN層からなる下部クラッド層3b、InGaN層からなる発光層4、p型AlGaN層からなる上部クラッド層5b、およびp型GaN層からなるコンタクト層5aを順次積層したものを用いることができる。コンタクト層5a上に設ける正極10は、例えばAlNのような従来公知の組成および構造の正極を何ら制限なく用いることができる。

【0029】

このような窒化ガリウム系化合物半導体のコンタクト層5a、上部クラッド層5b、発光層4、および下部クラッド層3bの一部をエッチングにより除去してコンタクト層3a上に負極20を設ける。

【0030】

本発明において、負極は少くともn型半導体層とオーミック接触を形成するコンタクトメタル層および回路基板またはリードフレーム等と電気接続するためのボンディングパッド層の2つの層を含み、コンタクトメタル層がスパッタリング法で形成されたCrまたはCr合金からなることを特徴とする。スパッタリング法を用いてコンタクトメタル層を形成することにより、n型GaNとコンタクトメタル層との合金化が進むため、アニーリングしなくともコンタクトメタル層形成後に低接触抵抗を得ることができる。

【0031】

コンタクトメタル層の厚さは1nm以上が好ましい。とくに5nm以上とすると低抵抗が得られるため望ましい。さらに10nm以上とすると安定した低抵抗が得られるため、より望ましい。厚すぎても生産性が悪化するので、500nm以下が好ましい。さらに好ましくは200nm以下である。

## 【0032】

Cr合金としては、仕事閾数が4.5eV以下の金属元素との合金が、接触比抵抗が低いので好ましい。仕事閾数が4.5eV以下の金属元素としては、例えばAl、Ti、Si、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、WおよびV等が挙げられる。これらの中でも、Al、V、Nb、Mo、WおよびMnが特に好ましい。

## 【0033】

Cr合金のCr含有率は1質量%以上100質量%未満が好ましい。特に発光素子の加熱による特性劣化を抑制するためにはCrの含有率を10質量%以上とすることが望ましい。さらに安定的に特性劣化を抑制するためには20質量%以上とするのが望ましい。

## 【0034】

スパッタリングは、従来公知のスパッタリング装置を用いて従来公知の条件を適宜選択して実施することができる。窒化ガリウム系化合物半導体層を積層し、n型半導体層の一部をエッチングにより露出させた基板をチャンバ内に収容し、基板温度を室温から500°Cの範囲に設定する。好ましくは室温付近とする。チャンバ内は真空度が $10^{-4} \sim 10^{-7}$ Paとなるまで排気する。スパッタリング用ガスとしては、He、Ne、Ar、Kr、Xe等が使用できる。入手の容易さからArとするのが望ましい。これらの内の一つのガスをチャンバ内に導入し、0.1~10Paにしたのち放電を行う。好ましくは0.2~5Paの範囲に設定する。供給する電力は0.2~2.0kWの範囲が好ましい。この際、放電時間と供給電力を調節することによって、形成する層の厚さを調節することができる。スパッタリングに使用する所要ターゲットの酸素含有量は10000ppm以下とすることが、形成された層中の酸素含有量が少なくなるので好ましい。6000ppm以下とすることがさらに好ましい。合金層を形成する場合、あらかじめ目的組成の合金を作製することが好ましい。その合金をターゲットとして、同じ組成の合金層をスパッタリングすることが好ましい。

## 【0035】

コンタクトメタル層とn型GaN半導体層との接触抵抗が良好であるためにはn型GaN半導体層表面の自然酸化膜の除去状況が大きく影響する。GaN半導体層の表面は大気中で酸化され自然酸化膜が形成される。一旦エッチング等により酸化膜を除去したとしても電極形成までの間に大気に暴露されれば再び表面が酸化される。GaNが酸化された膜は絶縁体であるので、GaN表面全体が酸化膜で覆われていれば電極/GaN界面の接触抵抗が高くなる。従って、スパッタリング前にn型半導体層表面の酸化膜を除去しておくことは重要である。

## 【0036】

ボンディングパッド層はAu、Al、NiおよびCuからなる群から選ばれた金属または該金属を含んだ合金で形成することが、バンプとの密着性が良いので好ましい。ボンディングパッドの厚さは100~1000nmが生産性に優れるので好ましい。さらに好ましくは200~800nmである。特に好ましくは200~500nmである。

## 【0037】

コンタクトメタル層とボンディングパッド層との間に両層の接着性を改良するために、Tiからなる接着層を介在させることが好ましい。接着層を設ける場合、厚さは1~10nmが好ましい。1nm以下では十分な接着効果が得られない。100nm以上とすると発光素子を加熱した場合にTi膜が酸化され、電気特性が悪化する恐れがある。5nm以上とすると安定した接着効果が得られるので、さらに好ましい。特に好ましくは10nm以上である。

## 【0038】

ボンディングパッド層および接着層の形成方法はスパッタリング法および蒸着法等、従来公知の方法が何ら制限なく用いることができる。しかし、コンタクトメタル層の形成をスパッタリング法で行なうので、コンタクトメタル層の形成に引き続いでスパッタリング法で行なうことが、工程が簡略され好ましい。

## 【実施例】

## 【0039】

以下に、実施例および比較例により本発明をさらに詳細に説明する。表1に本実施例および比較例で用いた負極材料と形成法および成膜直後と加熱テスト後の評価結果を示したが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

## 【0040】

図2は本実施例で製造した窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の概略図である。用いた窒化ガリウム系化合物半導体は、サファイア基板1上にAlN層からなるバッファ層2を積層し、その上にn型GaN層からなるコンタクト層3a、n型GaN層からなる下部クラッド層3b、InGaN層からなる発光層4、p型AlGaN層からなる上部クラッド層5b、およびp型GaN層からなるコンタクト層5aを順次積層したものである。コンタクト層3aはSiを $7 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ ドープしたn型GaN層であり、下部クラッド層3bはSiを $5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ ドープしたn型GaN層であり、発光層4のクラッド層5bはMgを $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ ドープしたp型のAlGaNでその組成はAl<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>Nである。コンタクト層5aはMgを $5 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープしたp型のGaN層である。これらの層の積層は、MOCVD法により、当該技術分野においてよく知られた通常の条件で行なった。

## 【0041】

この窒化ガリウム系化合物半導体に以下の手順で正極および負極を設けてフリップチップ型窒化ガリウム系化合物半導体発光素子を作製した。

## 【0042】

まず、コンタクト層5a表面の酸化膜を除去する目的で沸騰した濃HCl中でこの窒化ガリウム系化合物半導体素子を10分間処理した。

## 【0043】

次いで、正極としてAlをコンタクト層5a上に形成した。形成手順は以下の通りである。レジストを全面に一様に塗布した後、公知のリソグラフィー技術により正極形成領域のレジストを除去した。バッファードフッ酸(BHF)に室温で1分間浸漬した後、真空スパッタリング装置で正極を成膜した。スパッタリング法により形成する際の操作条件は次の通りである。

## 【0044】

チャンバ内は真空度が $10^{-6} \text{ Pa}$ となるまで排気した。基板をチャンバ内に収容し、スパッタリング用ガスとしてArガスをチャンバ内に導入し、0.5Paとしたのち放電を行なった。供給する電力は0.25kWとした。この際、放電時間と供給電力を調節することによって、形成する層の厚さを100nmに調節した。スパッタリング装置内より取り出した後、リフトオフ技術を用いて正極領域以外の金属膜をレジストと共に除去した。

## 【0045】

次に、負極をコンタクト層3a上に形成した。形成手順は以下のとおりである。

まず、エッティングマスクを正極上に形成した。形成手順は以下の通りである。レジストを全面に一様に塗布した後、公知リソグラフィー技術を用いて、正極領域より一回り大きい領域からレジストを除去した。真空蒸着装置内にセットして、圧力 $4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下でNiおよびTiをエレクトロンビーム法により膜厚がそれぞれ約50nmおよび300nmとなるように積層した。その後リフトオフ技術により、正極領域以外の金属膜をレジストとともに除去した。このエッティングマスクは、正極を反応性イオンドライエッティングのプラズマダメージから保護するための層である。

## 【0046】

次いで、コンタクト層3aを露出させ、その上に負極を形成した。形成手順は以下の通りである。反応性イオンドライエッティングにて、コンタクト層3aが露出するまでエッティングを施した後、ドライエッティング装置より取り出し、上記エッティングマスクを硝酸およびフッ酸により除去した。

## 【0047】

次に、レジストを全面に一様に塗布した後、公知リソグラフィー技術を用いて、露出されたコンタクト層3a領域からレジストを除去した後、上述したスパッタリング法によりCrからなるコンタクトメタル層、Tiからなる接着層およびAuからなるボンディングパッド層をそれぞれ100nm、20nmおよび300nmの厚さで形成した。その後、負極部以外の金属膜をレジストと共に除去して、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子を作製した。

## 【0048】

さらに、表1に示した材料のコンタクトメタル層、接着層およびボンディングパッド層を用いて上記と同様に窒化ガリウム系化合物半導体発光素子を作製した。得られた発光素子の接触比抵抗を円形TLM法により測定し、その結果を表1に併せて示した。

## 【0049】

## 【表1】

表1

コンタクトメタル層	接着層	ボンディングパッド層	形成法	成膜後		加熱後	
				特性	接触比抵抗 $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$	特性	接触比抵抗 $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$
Cr	—	Al	蒸着	オーミック	$4 \times 10^{-5}$	ショットキー	
Cr	—	Au	蒸着	オーミック	$3 \times 10^{-5}$	ショットキー	
Cr	Ti	Au	蒸着	オーミック	$3 \times 10^{-5}$	ショットキー	
Cr	—	Al	SPT	オーミック	$4 \times 10^{-5}$	オーミック	$3 \times 10^{-5}$
Cr	—	Au	SPT	オーミック	$3 \times 10^{-5}$	オーミック	$3 \times 10^{-5}$
Cr	Ti	Au	SPT	オーミック	$3 \times 10^{-5}$	オーミック	$3 \times 10^{-5}$
Cr <sub>20</sub> Al <sub>80</sub>	Ti	Au	SPT	オーミック	$4 \times 10^{-5}$	オーミック	$3 \times 10^{-5}$
Cr <sub>80</sub> Al <sub>20</sub>	Ti	Au	SPT	オーミック	$4 \times 10^{-5}$	オーミック	$4 \times 10^{-5}$
Al	Ti	Au	SPT	オーミック	$2 \times 10^{-5}$	オーミック	$3 \times 10^{-6}$
Cr <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub>	Ti	Au	SPT	オーミック	$4 \times 10^{-5}$	オーミック	$3 \times 10^{-5}$
Cr <sub>50</sub> Si <sub>50</sub>	Ti	Au	SPT	オーミック	$4 \times 10^{-5}$	オーミック	$4 \times 10^{-5}$
Cr <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub>	Ti	Au	SPT	オーミック	$4 \times 10^{-5}$	オーミック	$4 \times 10^{-5}$
Cr <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub>	Ti	Au	SPT	オーミック	$5 \times 10^{-5}$	オーミック	$5 \times 10^{-5}$
Cr <sub>50</sub> Co <sub>50</sub>	Ti	Au	SPT	オーミック	$5 \times 10^{-5}$	オーミック	$5 \times 10^{-5}$
Cr <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub>	Ti	Au	SPT	オーミック	$5 \times 10^{-5}$	オーミック	$6 \times 10^{-5}$
Cr <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub>	Ti	Au	SPT	オーミック	$6 \times 10^{-5}$	オーミック	$4 \times 10^{-5}$
Cr <sub>50</sub> Zr <sub>50</sub>	Ti	Au	SPT	オーミック	$3 \times 10^{-5}$	オーミック	$3 \times 10^{-5}$
Cr <sub>50</sub> Nb <sub>50</sub>	Ti	Au	SPT	オーミック	$3 \times 10^{-5}$	オーミック	$2 \times 10^{-5}$
Cr <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub>	Ti	Au	SPT	オーミック	$2 \times 10^{-5}$	オーミック	$3 \times 10^{-5}$
Cr <sub>50</sub> Hf <sub>50</sub>	Ti	Au	SPT	オーミック	$4 \times 10^{-5}$	オーミック	$3 \times 10^{-6}$
Cr <sub>50</sub> Ta <sub>50</sub>	Ti	Au	SPT	オーミック	$4 \times 10^{-5}$	オーミック	$3 \times 10^{-5}$
Cr <sub>50</sub> W <sub>50</sub>	Ti	Au	SPT	オーミック	$4 \times 10^{-5}$	オーミック	$3 \times 10^{-5}$

## 【0050】

なお、表1の形成法における「蒸着」は、比較のために蒸着法によって負極を形成したものである。基板を炉内に入れ、 $10^{-4}$ Pa以下の中空でEB照射による蒸着で負極を形成した。また、「SPT」はスパッタリング法を意味する。加熱テストはRTA炉により、大気中で300°C、1分間加熱した。

## 【0051】

コンタクトメタル層を蒸着法により形成すると、成膜後はオーミック特性であるが、加熱テスト後には接触特性がショットキーとなり、抵抗値の著しい悪化が見られる。一方、スパッタリング法により形成した本発明では、成膜後も加熱テスト後もオーミック特性で低抵抗を維持する。スパッタリング法によりコンタクトメタル層を形成したり、また、Cr-A1合金を用いると、Crの比率が20%となってもこの特性が維持される場合、Cr-Mo合金を用いると、さらに低抵抗になり、加熱テスト後もその低抵抗が維持される。

【産業上の利用可能性】

【0052】

本発明によって提供されるフリップチップ型窒化ガリウム系化合物半導体発光素子は、発光ダイオードおよびランプ等の材料として有用である。

【図面の簡単な説明】

【0053】

【図1】従来のフリップチップ型化合物半導体発光素子の一般的な構造を示す概略図である。

【図2】本発明のフリップチップ型窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の一例を示す概略図である。

【符号の説明】

【0054】

1 … 基板

2 … バッファ層

3 … n型半導体層

4 … 発光層

5 … p型半導体層

10 … 正極

20 … 負極

21 … コンタクトメタル層

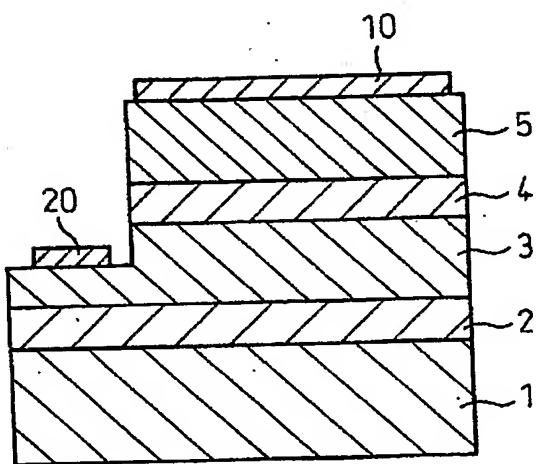
22 … 接着層

23 … ボンディングパッド層

【書類名】  
【図1】

図面

図1



【図2】

図2

